

10/088110^{#2}
PCT/JP 00/06073

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

06.09.00

JP00/6073

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月20日

REC'D 27 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第298926号

出 願 人

Applicant (s):

松下電器産業株式会社

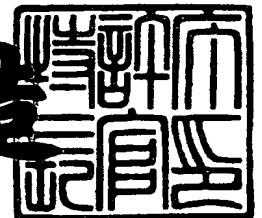
4

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083252

【書類名】 特許願
 【整理番号】 2033710105
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 8/00
 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 藤井 覚

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 羽藤 一仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 新倉 順二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 小原 英夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 西田 和史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 神原 輝壽

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜、前記固体高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソード、前記アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側導電性セパレータ板、および前記カソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側導電性セパレータ板を具備し、前記アノード側およびカソード側導電性セパレータ板は、金属板およびそのアノードまたはカソードに面する表面を被覆する耐酸化性の導電性被膜からなり、前記金属板と導電性被膜との界面部分に前記導電性被膜材料の拡散した拡散層を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 固体高分子電解質膜、前記固体高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソード、前記アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側導電性セパレータ板、および前記カソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側導電性セパレータ板を具備し、前記アノード側およびカソード側導電性セパレータ板は、金属板およびそのアノードまたはカソードに面する表面を島状に被覆する耐酸化性の導電性被膜からなり、前記金属板と導電性被膜との界面部分に前記導電性被膜材料の拡散した拡散層を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】 前記金属板のアノードまたはカソードに面する表面の導電性被膜が形成されていない部分には、耐食性被膜が形成されている請求項 2 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 4】 固体高分子電解質膜、前記固体高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソード、前記アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側導電性セパレータ板、および前記カソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側導電性セパレータ板を具備し、前記アノード側およびカソード側導電性セパレータ板は、金属板およびそのアノードまたはカソードに面する表面を被覆する耐酸化性の導電性化合物被膜からなり、前記金属板と導電性化合物被膜との界面部分に前記導電性化合物を構成する金属元素からなる中間層を有

することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 5】 前記導電性化合物被膜は、前記中間層との界面から導電性化合物被膜の表面にかけて導電性化合物被膜を形成する元素の構成比が変化している請求項 4 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 6】 前記導電性化合物が、Ti、Cr、Zr、Al、Ta および W からなる群より選ばれる元素の窒化物または炭化物である請求項 5 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 7】 前記中間層と金属板との界面に、前記中間層の金属元素が拡散した拡散層を有する請求項 4 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 8】 前記アノード側導電性セパレータ板が、燃料ガスを導くための溝またはリブを前記アノードに面する表面に有する金属板と、前記溝またはリブと協同して燃料ガスをその供給側から排出側に導くガス流路を前記金属板表面に形成し、かつ燃料ガスが前記ガス流路から外部に漏れるのを防止するガスケットとして働く弾性を有する絶縁性シートからなり、前記カソード側導電性セパレータ板が、酸化剤ガスを導くための溝またはリブを前記カソードに面する表面に有する金属板と、前記溝またはリブと協同して酸化剤ガスをその供給側から排出側に導くガス流路を前記金属板表面に形成し、かつ酸化剤ガスが前記ガス流路から外部に漏れるのを防止するガスケットとして働く弾性を有する絶縁性シートからなる請求項 1、2 または 4 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内コージェネレーションシステム等に使用される固体高分子電解質型燃料電池、特にその導電性セパレータ板の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと空気など酸素を含有する酸化剤ガスを電気化学的に反応させることにより、電力と熱とを

同時に発生させるものである。この燃料電池は、基本的には、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜、および高分子電解質膜の両面に形成された一对の電極、すなわちアノードとカソードから構成される。前記の電極は、通常、白金族金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とし、高分子電解質膜の表面に形成される触媒層、およびこの触媒層の外面に形成される、通気性と電子伝導性を併せ持つ拡散層からなる。

さらに、電極に供給される燃料ガスおよび酸化剤ガスが外にリークしたり、二種類のガスが互いに混合しないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットが配置される。これらのシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立てられる。これをMEA（電極電解質膜接合体）と呼ぶ。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電氣的に直列に、場合によっては並列に、接続するための導電性のセパレータ板が配置される。セパレータ板のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成される。ガス流路は、セパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

【0003】

これらの溝に燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するためは、燃料ガスおよび酸化剤ガスをそれぞれ供給する配管を、使用するセパレータ板の枚数に分岐し、その分岐先を直接セパレータ板の溝につなぐ配管治具が必要となる。この治具をマニホールドと呼び、上記のような燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給配管から直接つなが込むタイプを外部マニホールドと呼ぶ。このマニホールドには、構造をより簡単にした内部マニホールドと呼ぶ形式のものがある。内部マニホールドとは、ガス流路を形成したセパレータ板に、貫通した孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔まで通し、この孔から直接燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するものである。

燃料電池は、運転中に発熱するので、電池を良好な温度状態に維持するために、冷却水等で冷却する必要がある。通常、1～3セル毎に、冷却水を流す冷却部が設けられる。冷却部をセパレータ板とセパレータ板との間に挿入する形式と、

セパレータ板の背面に冷却水流路を設けて冷却部とする形式とがあり、後者が多く利用される。これらのMEAとセパレータ板および冷却部を交互に重ねて10～200セル積層し、その積層体を集電板と絶縁板を介して端板で挟み、締結ボルトで両端から固定するのが一般的な積層電池の構造である。

このような固体高分子電解質型燃料電池では、セパレータ板は導電性が高く、かつ燃料ガスおよび酸化剤ガスに対して気密性が高く、さらに水素／酸素を酸化還元する際の反応に対して高い耐食性を持つ必要がある。このような理由から、従来のセパレータ板は、通常グラッシーカーボンや膨張黒鉛などのカーボン材料で構成され、ガス流路もその表面の切削や、膨張黒鉛の場合は型による成型により、作製されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従来のカーボン板の切削による方法では、カーボン板の材料コストと共に、これを切削するためのコストを引き下げることが困難であった。また、膨張黒鉛を用いた方法も材料コストが高く、これが実用化のための障害と考えられている。

近年、従来より使用されたカーボン材料に代えて、ステンレス鋼などの金属板を用いる試みが行われている。

しかし、上述の金属板を用いる方法では、金属板が高温においてpH2～3程度の酸化性の雰囲気曝されるため、長期間使用すると、金属板の腐食や溶解が起こる。金属板が腐食すると、腐食部分の電気抵抗が増大し、電池の出力が低下する。また、金属板が溶解すると、溶解した金属イオンが高分子電解質膜に拡散し、これが高分子電解質膜のイオン交換サイトにトラップされ、結果的に高分子電解質自身のイオン伝導性が低下する。これらの原因により、金属板をそのままセパレータ板に使用し、電池を長期間運転すると、発電効率が次第に低下するという問題があった。

【0005】

本発明は、燃料電池に使用されるセパレータ板を改良して、加工の容易な金属を素材とし、そのガスに露出する表面を酸性雰囲気に曝されても化学的不活性を維持するものとして、腐食と溶解が抑制されかつ良好な導電性を有するセパレー

タ板を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、固体高分子電解質膜、前記固体高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソード、前記アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側導電性セパレータ板、および前記カソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側導電性セパレータ板を具備し、前記アノード側およびカソード側導電性セパレータ板は、金属およびそのアノードまたはカソードに面する表面を、特定の間層を介して、被覆する耐酸化性の導電性被膜からなることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のセパレータ板は、基本的には、表面が特定の間層を介して、耐酸化性の導電性被膜で被覆された金属板から構成される。そして、この金属板は、プレス加工などによりガス流路を形成するためのリブないし溝を有している。

本発明の好ましいセパレータ板は、燃料ガスまたは酸化剤ガスを導くためのリブないし溝を電極に面する表面に有する前記の加工された金属板と、ガスケットとして働く弾性を有する絶縁性のシートとの組み合わせから構成される。前記の絶縁性シートは、前記金属板のリブないし溝と協同して燃料ガスまたは酸化剤ガスをその供給側から排出側に導くガス流路を形成し、かつ燃料ガスまたは酸化剤ガスが前記ガス流路から外部に漏れるのを防止するガスケットとして働く。

【0008】

導電性被膜を形成する金属板としては、ステンレス鋼、アルミニウムなどの導電性に優れ、かつプレス加工などによりガス流通路となるリブないし溝を容易に形成できる金属板が用いられる。

前記金属板の表面を被覆する耐酸化性の導電性被膜は、好ましい態様においては、Au、Pt、Rh、Pdなどの貴金属、TiN、ZrN、TiAlN、TiZrN、Ta₂N、WN、CrNなどの窒化物、およびTiC、ZrC、WC、TaCなどの炭化物からなる群より選択される。これらの導電性被膜の場合、当該

被膜と金属板との界面に形成される中間層は、前記導電性被膜材料が金属板に拡散した拡散層である。

【0009】

前記の貴金属からなる被膜を形成するには、rfスパッタ法を用いるのが好ましい。しかし、化学蒸着法やめっき法などによって形成することもできる。前記窒化物よりなる導電性被膜を形成する方法としては、窒化物を構成する金属をターゲットとして窒素ガスを含む雰囲気下でのスパッタ法が、また炭化物よりなる導電性被膜を形成する方法としては、当該炭化物をターゲットとしたスパッタ法がそれぞれ好ましい。これらの導電性被膜を形成した後、前記の拡散層を形成するには、非酸化性雰囲気、具体的にはアルゴン、窒素または真空（0.1Pa以下）雰囲気下において250～400℃で5分～2時間熱処理するのが好ましい。

【0010】

上記の導電性被膜および拡散層は、他の態様においては、金属板の表面を島状に被覆している。この場合、金属板の導電性被膜が形成されていない部分には、耐食性被膜が形成されていることが好ましい。この島状に被覆する部分の個々の面積は、少なくとも50オングストローム×50オングストロームであり、その被覆部分全体の占める割合は、面積比で30%以上であることが好ましい。

【0011】

前記金属板の表面を被覆する耐酸化性の導電性被膜は、他の好ましい態様においては、上に例示したような化合物で、Ti、Cr、Zr、Al、TaおよびWからなる群より選ばれる元素の窒化物または炭化物で構成される。これらの導電性被膜の場合、当該被膜と金属板との界面に形成される中間層は、導電性化合物被膜を構成する金属元素で構成される。これらの導電性化合物被膜を形成するには、まず金属板の表面に導電性化合物を構成する金属元素からなる中間層を形成し、その上に導電性化合物被膜を形成する。この中間層により金属基板と導電性被膜の密着力が向上するとともに、ピンホールを防止することができる。これらの中間層および導電性化合物被膜を形成する方法は、上記のようなrfスパッタ法が好ましい。また、導電性被膜中の金属元素の含有率が、中間層との界面から

導電性被膜の表面方向に向かうに従って減少するように、傾斜を設けると、金属セパレータ板と導電性被膜の密着力を向上させるとともに、被膜の残留応力を緩和し、さらにピンホールを防止することができる。窒化物からなる導電性被膜中の金属原子の含有率を制御する方法としては、後述の実施例に示すように、窒素を含む雰囲気中で金属をスパッタして当該金属の窒化物を生成させる際、スパッタガス中の窒素の流量比を制御する方法、または r f パワーを制御する方法を用いるのが好ましい。また、炭化物からなる導電性被膜中の金属原子の含有率を制御する方法としては、有機金属 CVD 法により金属炭化物を生成させる際、反応ガスを制御する方法が用いられる。

前記のような中間層および導電性化合物被膜を形成した金属板は、さらに熱処理することにより耐食性が向上する。好ましい熱処理の条件は、非酸化性雰囲気、具体的にはアルゴン、窒素または真空（0.1 Pa 以下）雰囲気下 200～500℃、より好ましくは 250～400℃で、30分～2時間熱処理することである。この熱処理により、前記中間層の金属元素が金属基板に拡散した拡散層が形成される。

【0012】

次に、本発明による燃料電池の構成例を図1～図5を参照して説明する。ここに用いられた構造図は理解を容易にするためのものであって、各要素の相対的大きさや位置関係は必ずしも正確ではない。

図1は燃料電池積層体の要部を模式的に示す断面図であり、図2はそのアノード側セパレータ板の平面図、図3はカソード側セパレータ板の平面図である。

10は固体電解質膜11、その両面に接合されたアノード12及びカソード13、並びにこれらの周辺部に配されたガスケット14、15などからなる電極－電解質膜接合体（以下、MEAという）を表す。このMEAの外側には、アノード側セパレータ板21及びカソード側セパレータ板31が配置されている。上記のMEA10及びセパレータ板21、31が単セルを構成し、これらの単セルが複数個直列に接続されるように積層されている。この例では、2セル毎にセパレータ板21と31との間に導電性の金属メッシュ16及びガスケット17を挿入して、冷却水を通すための冷却部を構成してある。

【0013】

アノード側セパレータ板21は、図4に示す金属板22と図5に示す絶縁性シート27とを貼り合わせて構成したものである。金属板22はプレス加工により、アノードに対向する一方の主表面側に突出する複数のリブ23の配列を中央に有し、左右には流体導入用開口24a、25a、26aと流体排出用開口24b、25b、26bを有する。一方、絶縁性シート27は、シートを打抜き加工して作製したもので、金属板22のリブ23を有する面に貼り合わせるることにより、流体導入用開口24aから流体排出用開口24bに流体、すなわち燃料ガスを導く溝28を形成するとともに、アノードに密着させたとき、前記の溝28から燃料ガスが外部に洩れるのを防止し、さらに開口25a、25b、開口26a、26bを通る流体が外部に洩れるのを防止するガスケットとして機能する。

セパレータ板21の表面に形成される溝28は、金属板22のリブ23とシート27のリブ片29との組み合わせにより、リブ23の両側に形成される2つの溝23'が燃料ガスを流通させることになる。

カソード側セパレータ板31は、図3に示すように、プレス加工によりカソードに対向する一方の主表面側に突出する複数のリブ33の配列を中央に有し、左右には流体導入用開口34a、35a、36aと流体排出用開口34b、35b、36bを有する金属板32と、そのリブ33を有する面に貼り合わせた絶縁性シート37とから構成されている。このカソード側セパレータ板31のカソードと対向する表面には、流体導入用開口36aから流体導出用開口36bに流体、すなわち酸化剤ガスを導く溝38が形成されている。そして、シート37は、前記の溝38から酸化剤ガスが外部に洩れるのを防止するとともに、開口34a、35a、開口34b、35bを通る流体が外部に洩れるのを防止するガスケットとして機能する。

前記の溝38は、金属板32のリブ33とシート37のリブ片39との組み合わせにより、リブ33の間に形成される4つの溝33'が酸化剤ガスを流通させることとなる。

【0014】

このようにプレス加工により複数のリブを形成した金属板と打抜き加工した絶

緑性シートとを組み合わせセパレータ板を構成すると、絶縁シートの形状を変えるのみで、流体通路用溝の大きさを変えることができる。

上記の例では、カソード側セパレータ板 31 の溝 38 に連なるガス流路であるリブ 33 の間に形成される流路の断面積は、アノード側セパレータ板 21 の溝 28 に連なるガス流路であるリブ 23 の間に形成される流路の断面積の 3 倍である。従って、酸化剤ガスの流速を燃料ガスのそれより大きくすることができる。

上の例では、アノード側導電性セパレータ板およびカソード側導電性セパレータ板は各々独立に作製されたが、アノード側導電性セパレータ板およびカソード側導電性セパレータ板が 1 枚のセパレータ板で構成され、その一方の面側がアノード側導電性セパレータ板であり、他方の面側がカソード側導電性セパレータ板である構成とすることもできる。

【0015】

【実施例】

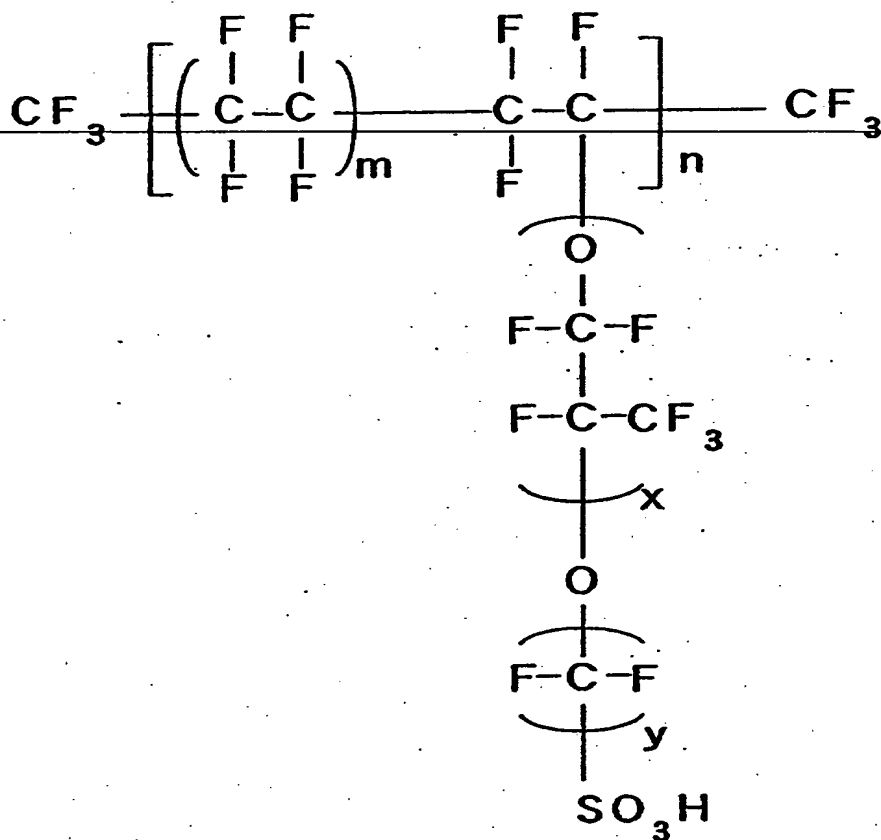
以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

《実施例 1》

アセチレンブラックに、平均粒径約 30 オングストロームの白金粒子を 25 重量%担持した電極触媒を調製した。この触媒粉末のイソプロパノール分散液に、パーフルオロカーボンスルホン酸粉末のエチルアルコール分散液を混合し、ペースト状にした。このペーストをスクリーン印刷法により、厚み $250\ \mu\text{m}$ のカーボン不織布の一方の面に印刷して電極触媒層を形成した。得られた触媒層中に含まれる白金量は $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は $1.2\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となるよう調整した。こうしてカーボン不織布に触媒層を形成することにより、同じ構成のアノードおよびカソードを作製した。

これらの電極を、電極より一回り大きい面積を有するプロトン伝導性高分子電解質膜の中心部の両面に、触媒層が電解質膜側に接するようにホットプレスによって接合して、電極/電解質接合体 (MEA) を作製した。ここで用いたプロトン伝導性高分子電解質膜は、次式において $x=1$ 、 $y=2$ 、 $m=5\sim 13.5$ 、 $n=1000$ であるパーフルオロカーボンスルホン酸を $25\ \mu\text{m}$ の厚みに薄膜化したものである。また、触媒層に混合されたパーフルオロカーボンスルホン酸は

【化 1】



次に、導電性セパレータ板の作製方法を示す。図3に示したように、厚さ0.3 mmのステンレス鋼SUS316板の中央部10 cm×9 cmの領域に、幅約2.8 mm、高さ約1 mmのリブ23を5.6 mmピッチでプレス加工によって形成した。次いで、この表面にAuをrfマグネトロンスパッタ法により、0.2 μmの厚さに形成した。成膜条件は、アルゴン雰囲気、rfパワー300 W、成膜時間は15分、基板温度は200℃とした。なお、基板は、前記の製膜前に逆スパッタ法によりクリーニングして表面の自然酸化膜を除去した（以下の実施例においても同じ）。

同様にして各種の貴金属、窒化物および炭化物からなる導電性被膜を形成した。これらの導電性被膜の成膜条件をそれぞれ表1、表2および表3に示す。

【0018】

【表1】

導電性被膜材料	ターゲット	膜厚(μm)	抵抗率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Au	Au	0.2	2.6
Pt	Pt	0.25	12
Rh	Rh	0.2	14
Pd	Pd	0.25	7.2

成膜条件 基板温度: 200℃、Ar = 20 sccm

プラズマパワー: 300W、成膜時間: 15min

【0019】

【表2】

導電性被膜材料	ターゲット	膜厚(μm)	抵抗率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
TiN	Ti	0.4	20~200
ZrN	Zr	0.4	10~150
TiAlN	Ti+Al	0.4	100~1000
TiZrN	Ti+Zr	0.4	50~800
TaN	Ta	0.35	200~2000
WN	W	0.35	400~10000
CrN	Cr	0.45	3000~10000

成膜条件 基板温度: 200℃、Ar/N₂ = 12/8 sccm

プラズマパワー: 200W、成膜時間: 30min

【0020】

【表 3】

導電性被膜材料	ターゲット	膜厚 (μm)	抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
TiC	TiC	0.3	40~400
ZrC	ZrC	0.3	40~400
WC	WC	0.25	20~400
TaC	TaC	0.25	15~200

成膜条件 基板温度：200℃、Ar=20sccm

プラズマパワー：200W、成膜時間：30min

【0021】

続いて、導電性被膜を形成した導電性セパレータ板を熱処理することにより、導電性被膜材料が金属基板に拡散した拡散層を形成した。熱処理は、真空（0.1Pa以下）雰囲気下において加熱温度300℃で1時間実施した。熱処理後における抵抗率は、5~20%程度増加したが、燃料電池の特性への大きな影響は見られなかった。しかし、導電性被膜とセパレータ板との間に拡散層を形成することによって、耐薬品性に大きな向上が見られた。実際、ステンレス鋼SUS基板に導電性被膜のみを形成したサンプル、および導電性被膜と拡散層を形成した同じステンレス鋼基板を80℃の0.01N硫酸に500時間浸漬させて腐食状態を目視により観察した結果、導電性被膜だけを形成したサンプルでは、被膜のピンホールに起因すると推定される腐食が認められた。しかしながら、拡散層を設けたサンプルには腐食は認められなかった。以上より、拡散層を形成することにより、拡散層自体の耐薬品性、ならびに導電性被膜のピンホールの減少を図れることがわかる。

【0022】

上記のようにして導電性被膜を形成し、熱処理により拡散層を形成したステンレス鋼からなる金属基板22に、流体導入用開口24a、25a、26aおよび流体排出用開口24b、25b、26bを設けた。次いで、金属基板の前記導電性被膜を形成した面に、図5に示す厚み約1mmのフェノール樹脂製絶縁性シート27を貼り合わせてアノード側セパレータ板21を作製した。同様に処理した金属基板32に、流体導入用開口34a、35a、36aおよび流体排出用開口

34b、35b、36bを形成し、前記導電性被膜を形成した面に、厚み約1mmのフェノール樹脂製絶縁性シート37を貼り合わせてカソード側セパレータ板31を作製した。

【0023】

これらのセパレータ板を上記のMEAに組み合わせて50セルを積層し、この積層セルを集電板と絶縁板を介し、ステンレス鋼製の端板と締結ロッドで、 20 kgf/cm^2 の圧力で締結した。この締結圧力は、小さすぎるとガスがリークし、導電性部材同士の接触抵抗も大きくなるので電池性能が低くなる。また、締結圧力が大きすぎると電極が破損したり、セパレータ板が変形したりするので、ガス流通溝の設計に応じて締結圧を変えることが重要である。

なお、ガスケットとMEA、セパレータ板とセパレータ板、ガスケットとセパレータ板などのガスシールが必要な部分は、シリコングリースを薄く塗布することによってあまり導電性を低下させずにシール性を確保した。

比較例として、Auによる導電性被膜を形成したが、拡散層を形成しないセパレータ板を用いた燃料電池を比較例1、表面処理をしないステンレス鋼SUS316板よりなるセパレータ板を用いた燃料電池を比較例2とする。

【0024】

Auによる導電性被膜を形成し、さらに拡散層を形成したセパレータ板を用いた本実施例の燃料電池と、比較例1および比較例2の燃料電池を、85℃に保持し、アノード側に83℃の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、またカソード側に78℃の露点となるよう加湿・加温した空気をそれぞれ供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、50Vの開路電圧を示した。

これらの電池を燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度 0.5 A/cm^2 の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を図6に示した。その結果、比較例2の電池は時間の経過と共に出力が低下するのに対し、比較例1および実施例1の電池は、8000時間以上にわたって約1000W(22V-45A)の電池出力を維持した。実施例1の電池は、セパレータ板の金属基板が導電性被膜との間に拡散層が形成されていることにより、長駆動時間における出力低下量は減少した。駆動時間3000時間以降、本実施例の電池の出力は、比較例

1の電池の出力を上回った。これは、拡散層の形成により、セパレータ板の金属基板の耐腐食性が向上したためと考えられる。

【0025】

上記と同様の運転条件において、他の導電性被膜を有する金属セパレータ板を用いた電池について、初期（運転開始10時間後）および運転時間が8000時間経過したときの電池出力を調べた。その結果を表4に示す。

【0026】

【表4】

導電性被膜	出力 (W)	
	初期	8000時間後
Pt	1170	1130
Rh	1170	1120
Pd	1190	1150
TiN	1200	1150
ZrN	1220	1170
TaN	1100	1030
TiAlN	1160	1080
TiC	1170	1100
ZrC	1180	1120
WC	1210	1160
TaC	1190	1140

【0027】

本実施例では、ガス流通溝が複数の平行な直線の場合を示したが、ガス導入側開口からガス排出側開口を繋ぐガス流通溝の途中に複数の湾曲部を設けたり、巻き貝の殻のように中央部のマニホールド孔と外側のマニホールド孔とを渦巻き状のガス流通溝で繋ぐ構造など様々な変形が可能である。

また、本実施例においては、セパレータ板の金属基板として、SUS316を用いたが、他のステンレス鋼やAl、Tiなども用いることができる。

【0028】

《実施例 2》

本実施例では、セパレータ板の金属基板上に、導電性被膜を島状に形成した。島状の導電性被膜の作製プロセスの断面図を図 7 に示した。成膜時間を 2 ～ 6 分とした点を除いては、実施例 1 と同様の条件で、島状の導電性被膜 2 を金属基板 1 上に作製した（図 7 の a）。続いて、実施例 1 と同様にして、島状の導電性被膜 2 の下に拡散層 3 を形成した（図 7 の b）。すなわち、真空（0. 1 Pa 以下）雰囲気下、加熱温度 3 0 0 ℃、2 0 分の条件で熱処理を実施した。前記の島状の個々の導電性被膜 2 の面積は 0. 0 4 mm² であり、それら全体の占める割合は面積比で 5 0 % である。図 7 の（b）に示した状態でも導電性セパレータ板として使用可能である。しかしながら、さらに、空気中において 2 5 0 ℃で 1 時間程度熱処理を行った。その結果、島状の導電性被膜に覆われていない部分は、金属酸化物からなる耐食性被膜 4 が成長した。例えば、A l を金属基板とした場合には酸化アルミニウム被膜が、T i を金属基板とした場合には酸化チタン被膜がそれぞれ耐食性被膜として成長する。また、ステンレス鋼を金属基板として用いた場合には、硝酸などの化学処理を行うことにより酸化クロム被膜が耐食性被膜として成長する。これらの耐食性被膜によりセパレータ板の金属基板の耐薬品性が大幅に向上する。

【0 0 2 9】

上記のように表面処理した金属基板をセパレータ板に用いて実施例 1 と同様の燃料電池を組み立て、実施例 1 と同じく、燃料電池を 8 5 ℃に保持し、アノード側に 8 3 ℃の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、カソード側に 7 8 ℃の露点となるよう加湿・加温した空気をそれぞれ供給し、燃料利用率 8 0 %、酸素利用率 4 0 %、電流密度 0. 5 A / c m² の条件で連続発電試験を行った。金属基板、導電性被膜、および耐食性被膜の種類と、初期（運転開始 1 0 時間後）および運転時間が 8 0 0 0 時間経過したときの電池出力の関係を表 5 に示す。拡散層および耐食性被膜を導入することにより、出力電圧の経時変化を小さくすることが可能となった。

【0 0 3 0】

【表 5】

島状導電性被膜	金属セパレータ	耐食性被膜	出力 (W)	
			初期	8000時間後
TiN	SUS316	Cr ₂ O ₃	1100	1010
	Ti	TiO ₂	1080	1000
ZrN	SUS316	Cr ₂ O ₃	1150	1090
Au	SUS316	Cr ₂ O ₃	1180	1110
Pt	SUS316	Cr ₂ O ₃	1170	1100
TiAlN	SUS316	Cr ₂ O ₃	1020	950
	Al	Al ₂ O ₃	1000	930

【0031】

《実施例 3》

セパレータ板の金属基板 1 上に厚さ 0.01~0.05 μm の中間層 5 を rf-マグネトロンスパッタ法により形成し (図 8 の a)、次いで実施例 1 および 2 と同様にして導電性被膜 6 を形成した (図 8 の b)。中間層 5 の作製条件を表 6 に示した。ここに用いた金属基板は、ステンレス鋼 SUS316 である。中間層を形成した目的は、金属基板と導電性被膜の密着力を向上させるとともに、ピンホールを防止することにある。中間層は、導電性被膜を構成する金属元素の薄膜により形成した。即ち、TiN 系の導電性被膜では Ti を、ZrN 導電性被膜では Zr をそれぞれ中間層として形成した。

【0032】

【表 6】

初期層材料	ターゲット	膜厚(μm)
Ti	Ti	0.05
Zr	Zr	0.05
Ta	Ta	0.05
W	W	0.05
Cr	Cr	0.05

成膜条件 基板温度：非加熱～300℃、Ar=20sccm

プラズマパワー：200W、成膜時間：2～5min

【0033】

上記のようにして中間層および導電性被膜を形成した導電性金属セパレータ板を用いて実施例1と同様の燃料電池を組み立て、実施例1と同条件で連続発電試験を行った。初期（運転開始10時間後）および運転時間が8000時間経過したときの電池出力を表7に示した。中間層を導入することにより、出力電圧の経時変化を小さくすることが可能となった。また、上記の中間層および導電性被膜を形成した導電性金属セパレータ板を真空（0.1Pa以下）雰囲気下において300℃で60分間熱処理をして、中間層の金属元素が金属板に拡散した拡散層を形成した場合、運転時間8000時間経過後の出力は、表6より10～30%向上した。

【0034】

【表 7】

導電性被膜	初期層	出力 (W)	
		初期	8000時間後
TiN	Ti	1200	1150
ZrN	Zr	1220	1170
TaN	Ta	1100	1020
TiAlN	Ti	1160	1080
	Al	1130	1040

【0035】

《実施例 4》

セパレータ板の金属基板 1 上に、実施例 3 と同様にして、rf マグネトロンスパッタ法により厚さ 0.01~0.05 μm の中間層 7 を形成した (図 9 の a)。その後、中間層 7 上に、導電性被膜 8-1、8-2、 \dots 、および 8-n を n 層を形成した (図 9 の b)。各導電性被膜中の金属原子の含有率は異ならせた。すなわち、導電性被膜中の金属原子の含有率は、中間層 7 との界面から導電性被膜の表面方向に従って減少している。金属原子の含有比率は、連続的に減少する構成でも問題はない。

導電性被膜中の金属原子の含有率を制御する方法としては、スパッタガス中の N_2 流量比を制御する方法と、rf パワーを制御する方法を用いた。表 8 にスパッタガス中の N_2 流量比を制御する方法の成膜条件を、表 9 に rf パワーを制御する方法の成膜条件をそれぞれ示した。スパッタガス中の N_2 分圧を制御する方法では $n=6$ 、すなわち 6 層を、rf パワーを制御する方法では $n=4$ 、すなわち 4 層をそれぞれ積層した。なお、成膜パラメーターを連続的に変化させて導電性被膜中の金属原子の含有率を連続的に変化させることも可能であり、本発明において効果的であることは明らかである。

【0036】

【表 8】

導電性被膜材料	ターゲット	各層の膜厚 (μm)	N_2 流量比
			$\text{N}_2 / (\text{N}_2 + \text{Ar})$
TiN	Ti	0.07	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
ZrN	Zr	0.07	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
TiAlN	Ti+Al	0.07	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
TiZrN	Ti+Zr	0.07	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
TaN	Ta	0.07	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
WN	W	0.07	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
CrN	Cr	0.07	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5

成膜条件 基板温度：非加熱 \sim 300℃、 $\text{Ar} + \text{N}_2 = 20 \text{ sccm}$

 プラズマパワー：200W、成膜時間：6min

【0037】

【表 9】

導電性被膜材料	ターゲット	各層の膜厚 (μm)	rf-パワー (W)
TiN	Ti	0.1	50, 100, 200, 300
ZrN	Zr	0.1	50, 100, 200, 300
TiAlN	Ti+Al	0.1	50, 100, 200, 300
TiZrN	Ti+Zr	0.1	50, 100, 200, 300
TaN	Ta	0.1	50, 100, 200, 300
WN	W	0.1	50, 100, 200, 300
CrN	Cr	0.1	50, 100, 200, 300

成膜条件 基板温度：非加熱 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{Ar}/\text{N}_2 = 18/2 \text{ sccm}$

成膜時間：8 min

【0038】

導電性被膜中の金属元素の含有率に傾斜を設けた目的は、金属セパレータ板と導電性被膜の密着力を向上させるとともに、被膜の残留応力を緩和し、さらにピンホールを防止することにある。その結果、燃料電池の安定性が大きく向上した。中間層としては、導電性被膜を構成する金属元素の薄膜を用いた。即ち、TiN系の導電性被膜ではTiを、ZrN系導電性被膜ではZrをそれぞれ中間層として形成した。

中間層を形成し、かつ導電性被膜の金属元素の含有率に傾斜を設けた導電性金属セパレータ板を用いて実施例1と同様に燃料電池を組み立て、実施例1と同じ条件で連続発電試験を行った。初期（運転開始10時間後）および運転時間が8000時間経過したときの電池出力を表10に示した。中間層を導入し、かつ導電性被膜の金属元素の含有率に傾斜を設ける構成により、出力電圧の経時変化を小さくすることが可能となった。また、上記の中間層および導電性被膜を形成した導電性金属セパレータ板を真空（0.1 Pa）雰囲気下において 300°C で60分間熱処理をして、中間層の金属元素が金属板に拡散した拡散層を形成した場合、運転時間8000時間経過後の出力は、表10より10～30%向上した。

【0039】

【表 1 0】

初期層	導電性被膜	制御法	出力 (W)	
			初期	8 0 0 0 時間後
T i	T i N	N ₂ 流量比	1 1 5 0	1 1 0 0
		rfパワー	1 1 2 0	1 0 5 0
Z r	Z r N	N ₂ 流量比	1 2 0 0	1 1 6 0
		rfパワー	1 1 8 0	1 1 3 0
T i	T i A l N	N ₂ 流量比	1 1 1 0	1 0 6 0
		rfパワー	1 0 9 0	1 0 2 0
A l	T i A l N	N ₂ 流量比	1 0 9 0	1 0 4 0
		rfパワー	1 0 7 0	1 0 0 0

【0 0 4 0】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、セパレータ板として従来のカーボン板の切削工法に替わり、ステンレス鋼などの金属材料を切削加工しないで用いることができるので、量産時に大幅なコスト低減が図れる。また、セパレータ板を一層薄くできるので、積層電池のコンパクト化に寄与する。さらに、セパレータ板の金属基板と導電性被膜の間に中間層を形成することにより、金属基板の耐食性が向上するために、燃料電池の長期駆動における出力安定性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例における燃料電池の要部を模式的に表す断面図である。

【図 2】

同燃料電池のアノード側セパレータ板の平面図である。

【図 3】

同燃料電池のカソード側セパレータ板の平面図である。

【図 4】

アノード側セパレータ板を構成する金属板の平面図である。

【図 5】

アノード側セパレータ板を構成する絶縁性シートの平面図である。

【図 6】

本発明の実施例および比較例の燃料電池の出力特性を示した図である。

【図 7】

本発明の他の実施例におけるセパレータ板の金属基板の表面処理のプロセスを示す断面図である。

【図 8】

本発明のさらに他の実施例における金属基板の表面処理のプロセスを示す断面図である。

【図 9】

本発明の他の実施例における金属基板の表面処理のプロセスを示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 金属板
- 2、6、8-1、8-2、8-n 導電性被膜
- 3 拡散層
- 4 耐食性被膜
- 5、7 中間層
- 10 MEA
- 11 固体電解質膜
- 12 アノード
- 13 カソード
- 14、15、17 ガスケット
- 16 金属メッシュ
- 21 アノード側セパレータ板
- 22、32 金属板
- 23、33 リブ
- 24a、25a、26a、34a、35a、36a 流体導入用開口
- 24b、25b、26b、34b、35b、36b 流体排出用開口

27、37 絶縁性シート

28、38 溝

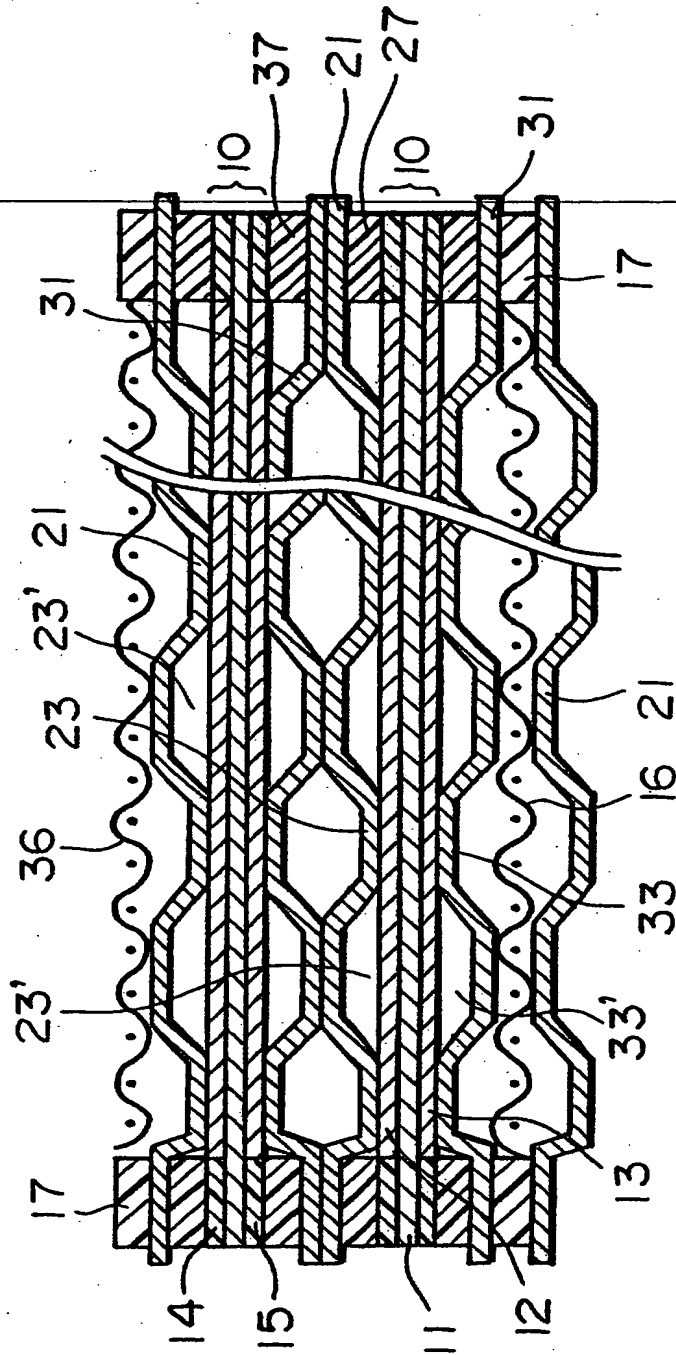
29、39 リブ片

31 カソード側セパレータ板

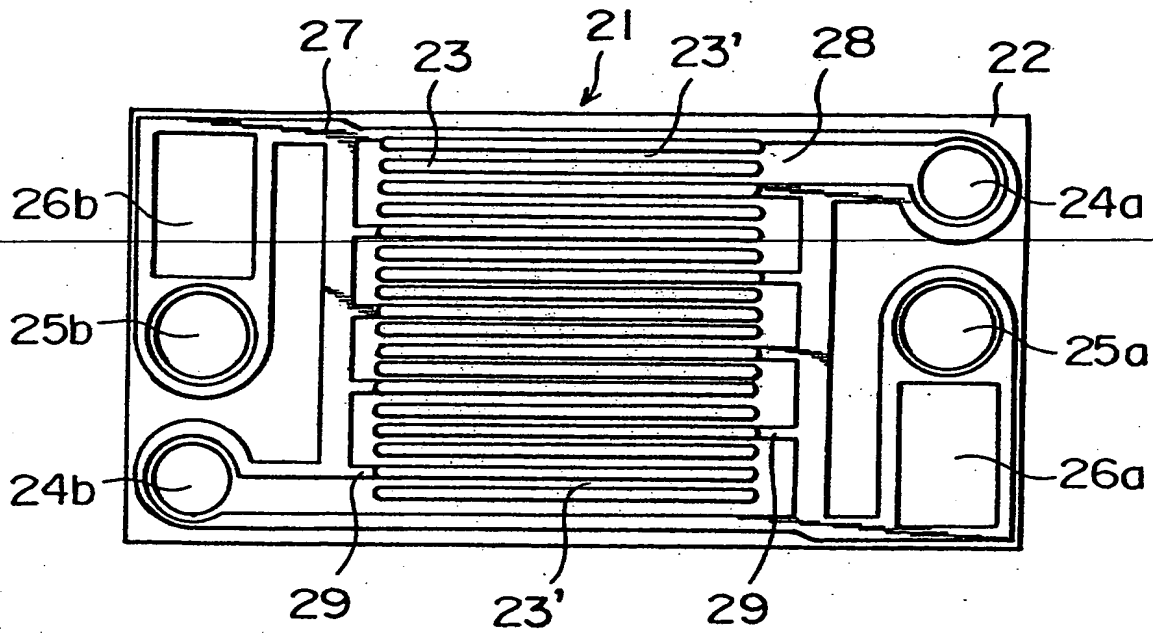
【書類名】

図面

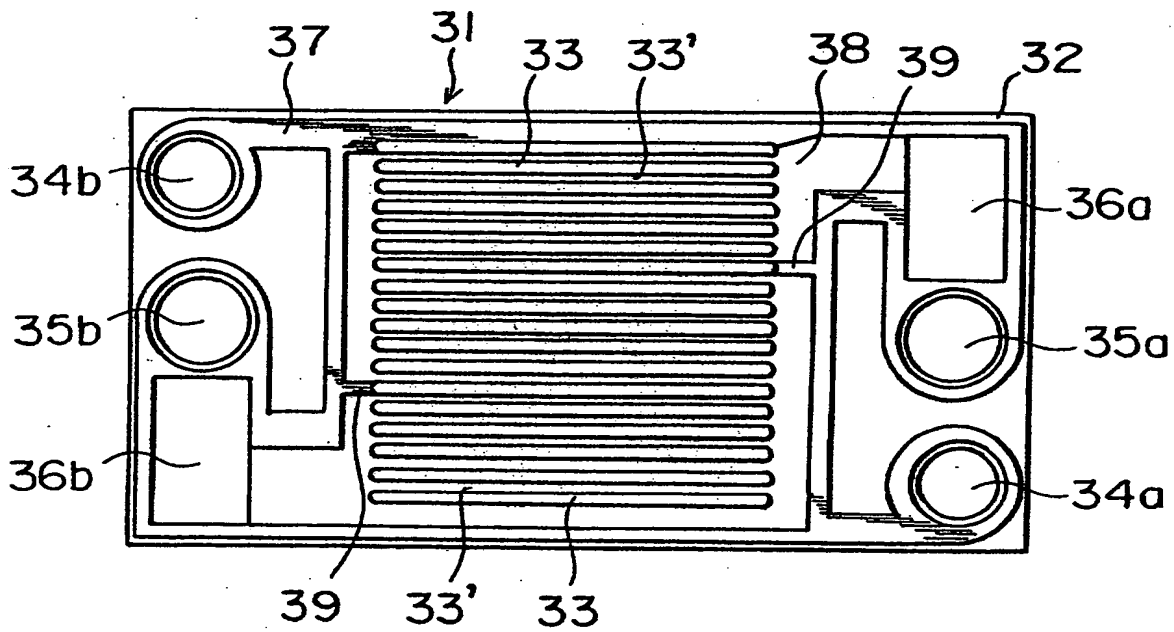
【図 1】



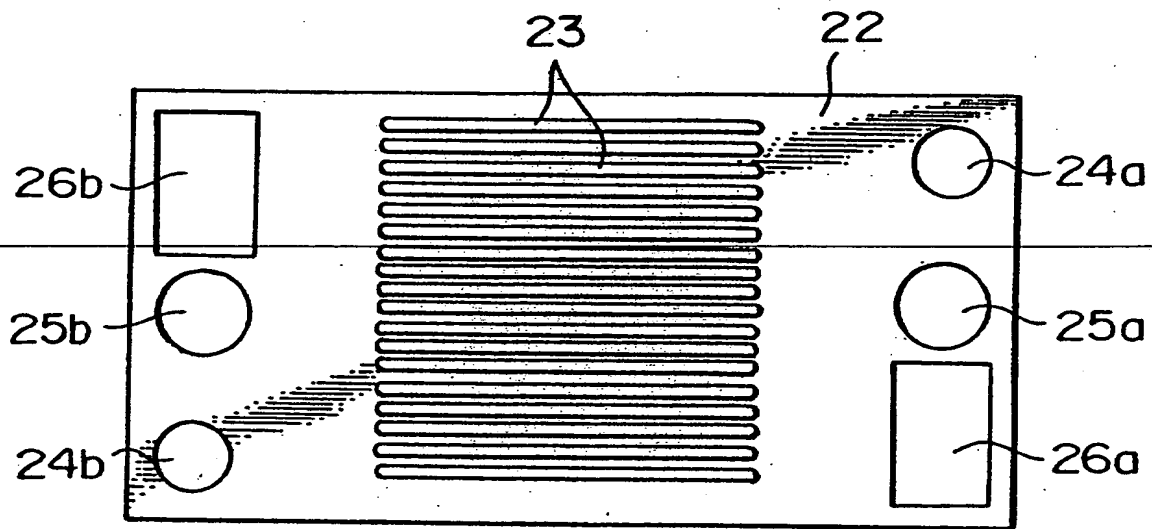
【図 2】



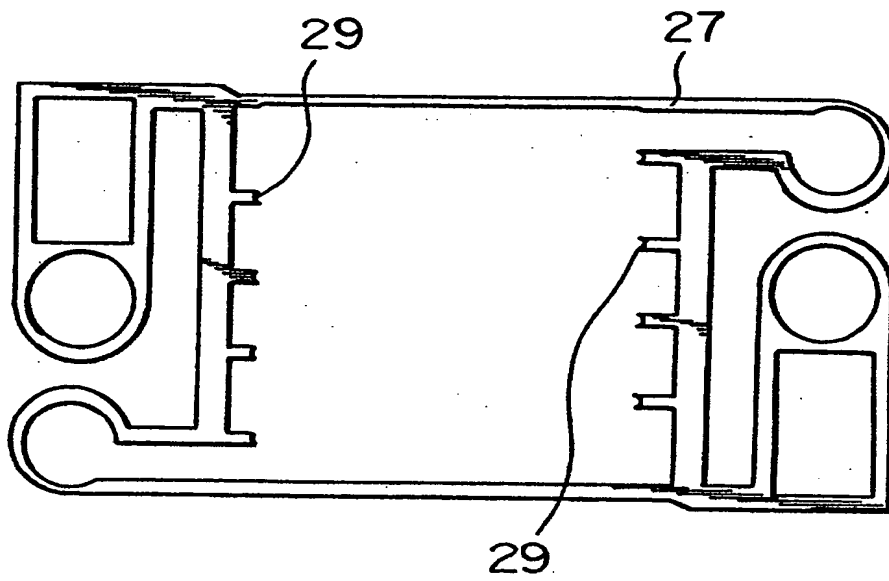
【図 3】



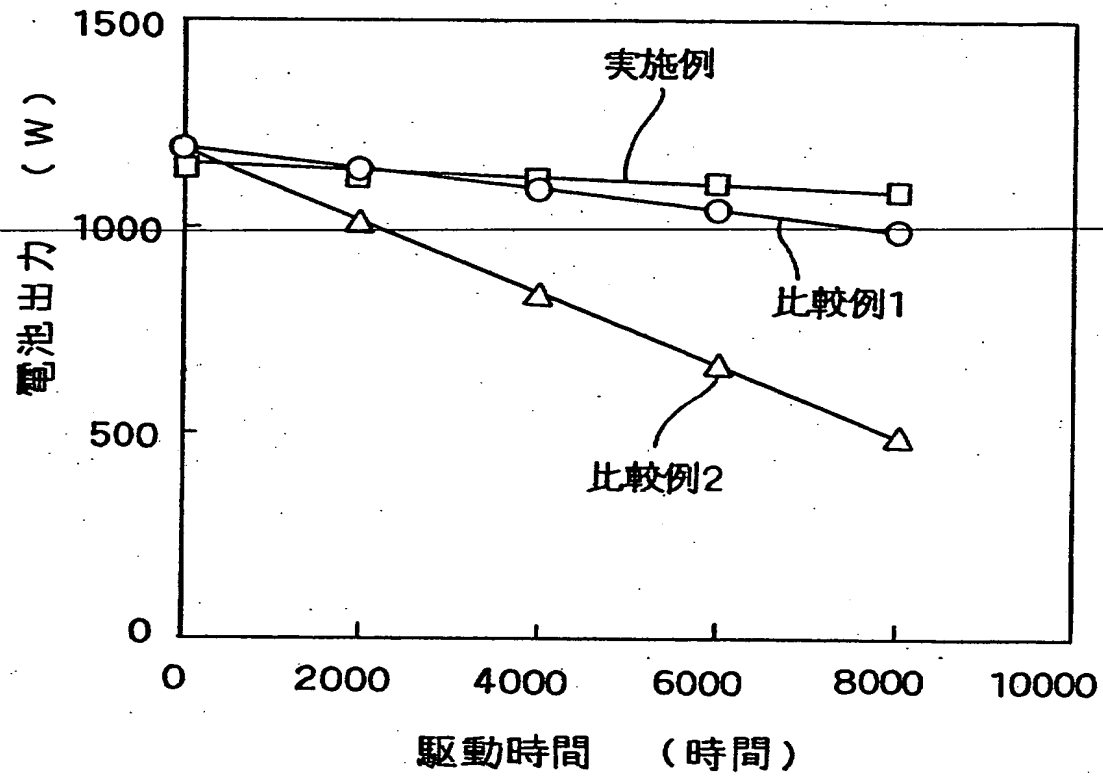
【図 4】



【図 5】

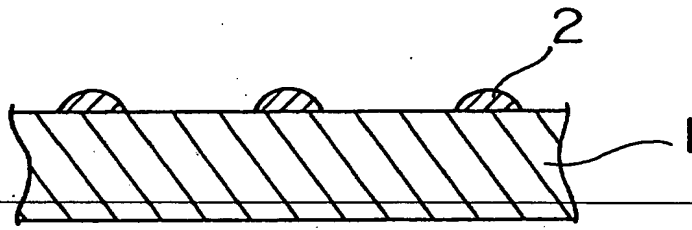


【図 6】

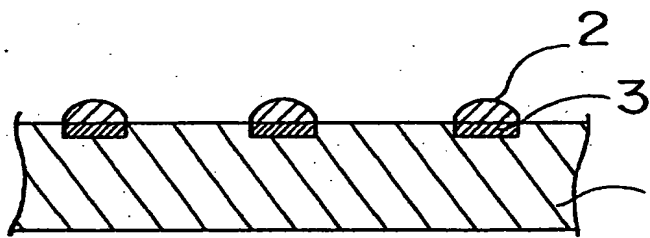


【図7】

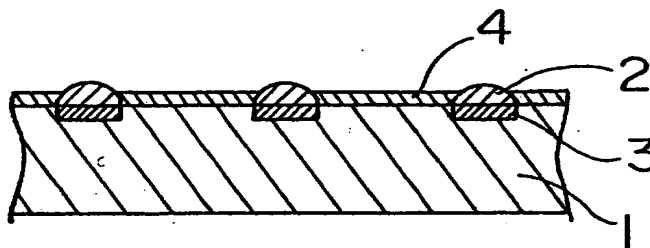
a)



b)



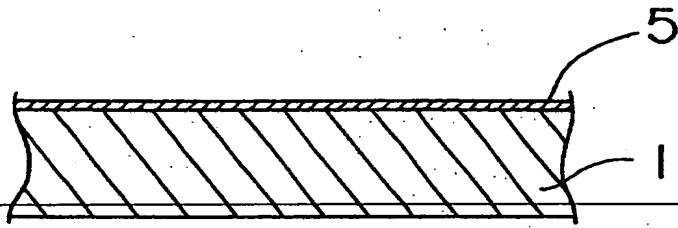
c)



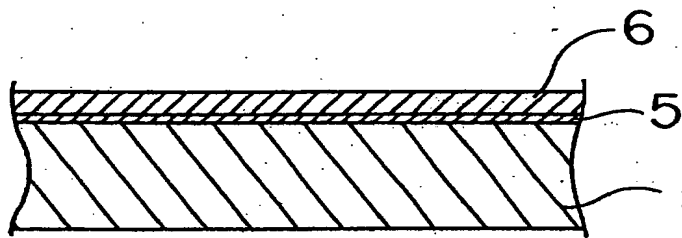
- 1 金属板
- 2 導電性被膜
- 3 拡散層

【図 8】

d)

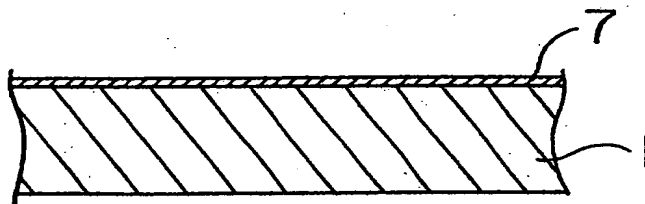


c)

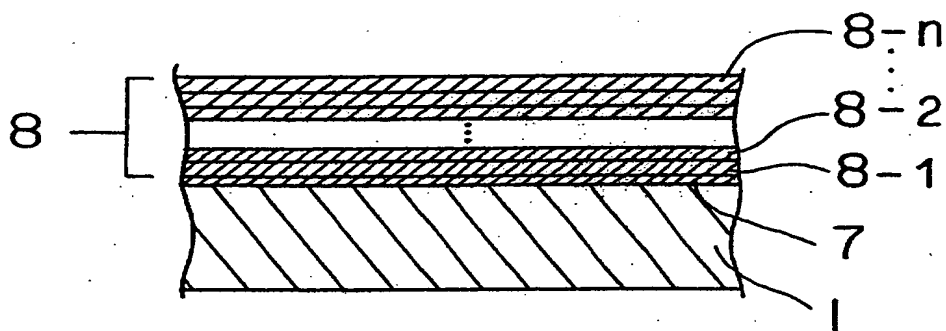


【図 9】

a)



b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性セパレータ板を改良して、長期間使用しても金属板の腐食や溶解が起こらず、出力安定性の向上した固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 セパレータ板を構成する金属板とその表面に形成した導電性被膜の間に、導電性被膜材料の拡散した拡散層を形成する。

【選択図】 図 7

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第298926号
受付番号	59901027775
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年10月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年10月20日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社